



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 37 912 A1** 2004.02.26

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 37 912.2**
(22) Anmeldetag: **14.08.2002**
(43) Offenlegungstag: **26.02.2004**

(51) Int Cl.⁷: **D21H 21/16**
D21H 21/10, D21H 17/41, C09J 139/02

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Leimung von Papier, Pappe und Karton**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Masseleimung von Papier, Pappe und Karton durch Zugabe von anionisch eingestellten wäßrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln, mindestens eines Retentionsmittels und mindestens eines kationischen Polymers zu einer wäßrigen Aufschlämmung von Cellulosefasern und Entwässern des Papierstoffs sowie Verwendung von kationischen Polymeren aus der Gruppe der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, Vinylguanidineinheiten enthaltenden Polymeren, Polyethylenimine, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine und/oder Polydiallyldimethylammoniumchloride als Fixiermittel und Promotor für anionisch eingestellte wäßrige Dispersionen eines Reaktivleimungsmittels bei der Masseleimung von Papier, Pappe und Karton.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Masseleimung von Papier, Pappe und Karton durch Zugabe von wäßrigen Dispersionen von anionisch dispergierten Reaktivleimungsmitteln und mindestens eines Retentionsmittels zu einer wäßrigen Aufschlämmung von Cellulosefasern und Entwässern des Papierstoffs.

[0002] Aus der WO-A-00/23651 sind wäßrige, anionisch eingestellte Leimungsmitteldispersionen bekannt, die durch Dispergieren eines Reaktivleimungsmittels wie Alkyldiketen oder Alkenylbernsteinsäureanhydrids in Gegenwart eines anionischen Dispergiemittels in Wasser erhältlich sind. Als Dispergiemittel werden beispielsweise Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd oder Kondensationsprodukte aus Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd oder amphiphile Copolymerisate aus hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und hydrophilen Monomeren mit einer anionischen Gruppe verwendet. Die Dispergiemittel können in Form der freien Säuren, der Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder der Ammoniumsalze vorliegen. Die Leimungsmitteldispersionen werden dem Papierstoff zugesetzt, wobei man gegebenenfalls die üblicherweise bei der Papierherstellung eingesetzten Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel sowie Fixiermittel mitverwenden kann. Retention und Verteilung der Reaktivleimungsmittel im Papier sind noch verbesserungsbedürftig.

[0003] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Leimung von Papier, Pappe und Karton mit wäßrigen Dispersionen von anionisch dispergierten Reaktivleimungsmitteln in Gegenwart mindestens eines Retentionsmittels zur Verfügung zu stellen, wobei man gegenüber dem Stand der Technik eine bessere Fixierung der Reaktivleimungsmittel und eine schnellere Ausbildung der Leimung erhält.

[0004] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Masseleimung von Papier, Pappe und Karton durch Zugabe von anionisch eingestellten wäßrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln und mindestens eines Retentionsmittels zu einer wäßrigen Aufschlämmung von Cellulosefasern und Entwässern des Papierstoffs, wenn man zu der wäßrigen Aufschlämmung von Cellulosefasern zusätzlich mindestens ein kationisches Polymer zusetzt.

[0005] Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung von kationischen Polymeren aus der Gruppe der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, Vinylguanidineinheiten enthaltenden Polymeren, Polyethylenimine, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine und/oder Polydiallyldimethylammoniumchloride als Fixiermittel und Promoter für anionisch eingestellte wäßrige Dispersionen eines Reaktivleimungsmittels bei der Masseleimung von Papier, Pappe und Karton.

[0006] Als Cellulosefasern kommen beispielsweise aus Holzstoff und allen Einjahrespflanzen gewonnene Fasern in Betracht. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemothermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeutezellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP) sowie Altpapier. Außerdem eignen sich Zellstoffe, die in gebleichter oder in ungebleichter Form verwendet werden können. Beispiele hierfür sind Sulfat-, Sulfite- und Natronzellstoffe. Vorzugsweise verwendet man ungebleichte Zellstoffe, die auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet werden. Die genannten Faserstoffe können allein oder in Mischung verwendet werden.

[0007] Geeignete Masseleimungsmittel sind beispielsweise C12- bis C22-Alkylketendimere, C5- bis C22-Alkyl- oder C5- bis C22-Alkenylbernsteinsäureanhydride, C12- bis C36-Alkylisocyanate und/oder organische Isocyanate wie Dodecylisocyanat, Octadecylisocyanat, Tetradecylisocyanat, Hexadecylisocyanat, Eicosylisocyanat und Decylisocyanat. Bevorzugt eingesetzte Masseleimungsmittel sind Alkylketendimere und langkettige Alkyl- bzw. Alkenylbernsteinsäureanhydride.

[0008] Beispiele für Alkylketendimere sind Stearyldiketen, Lauryldiketen, Palmyldiketen, Oleyldiketen, Behenyldiketen oder deren Gemische. Als Masseleimungsmittel geeignete substituierte Bernsteinsäureanhydride sind beispielsweise Decenylbernsteinsäureanhydrid, n-Octadecenylbernsteinsäureanhydrid, Dodecenylbernsteinsäureanhydrid und n-Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid.

[0009] Die als Leimungsmittel vorzugsweise in Betracht kommenden Alkyldiketene und langkettige Alkenyl- bzw. Alkylbernsteinsäureanhydride sowie Verfahren zur Herstellung anionisch eingestellter wäßriger Dispersionen von solchen Reaktivleimungsmitteln sind aus der WO-A-00/23651 bekannt, vgl. Seiten 2 bis 12. Zur Herstellung von Leimungsmittel-Dispersionen werden die Reaktivleimungsmittel üblicherweise auf eine Temperatur oberhalb ihres Schmelzpunkts erhitzt und in geschmolzener Form in Wasser unter Einwirkung von Scherkräften emulgiert. Das flüssige Alkenylbernsteinsäureanhydrid kann bereits bei Raumtemperatur emulgiert werden. Hierfür benutzt man z.B. Homogenisatoren. Um die dispergierten Leimungsmittel in der wäßrigen Phase zu stabilisieren, verwendet man mindestens ein anionisches Dispergiemittel aus der Gruppe der Kondensationsprodukte aus

- (a) Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd,
- (b) Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd,
- (c) Naphthalinsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff sowie
- (d) Phenol, Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff.

[0010] Die anionischen Dispergiermittel können sowohl in Form der freien Säuren, der Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder der Ammoniumsalze vorliegen. Die Ammoniumsalze können sich sowohl von Ammoniak als auch von primären, sekundären und tertiären Aminen ableiten, z.B. eignen sich die Ammoniumsalze von Dimethylamin, Trimethylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin. Die oben beschriebenen Kondensationsprodukte sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie werden durch Kondensieren der genannten Bestandteile hergestellt, wobei man anstelle der freien Säuren auch die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze einsetzen kann. Als Katalysator bei der Kondensation eignen sich beispielsweise Säuren wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und Phosphorsäure. Naphthalinsulfonsäure oder deren Alkalimetallsalze werden mit Formaldehyd vorzugsweise im Molverhältnis 1 : 0,1 bis 1 : 2 und meistens im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 1 kondensiert. Das Molverhältnis für die Herstellung von Kondensaten aus Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd liegt ebenfalls in dem oben angegebenen Bereich, wobei man beliebige Mischungen von Phenol und Phenolsulfonsäure anstelle von Naphthalinsulfonsäure bei der Kondensation mit Formaldehyd einsetzt. Anstelle von Phenolsulfonsäure kann man auch die Alkalimetall- und Ammoniumsalze der Phenolsulfonsäure verwenden. Die Kondensation der oben angegebenen Ausgangsstoffe kann gegebenenfalls zusätzlich in Gegenwart von Harnstoff durchgeführt werden. Beispielsweise verwendet man, bezogen auf Naphthalinsulfonsäure oder auf die Mischung von Phenol und Phenolsulfonsäure 0,1 bis 5 Mol Harnstoff pro Mol Naphthalinsulfonsäure beziehungsweise pro Mol der Mischung aus Phenol und Phenolsulfonsäure.

[0011] Die Kondensationsprodukte haben beispielsweise Molmassen in dem Bereich von 800 bis 100 000, vorzugsweise 1 000 bis 30 000 und insbesondere von 4 000 bis 25 000. Vorzugsweise setzt man als anionische Dispergiermittel Salze ein, die man beispielsweise durch Neutralisieren der Kondensationsprodukte mit Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Ammoniak erhält. Der pH-Wert der Salze liegt beispielsweise in dem Bereich von 7 bis 10.

[0012] Als anionische Dispergiermittel eignen sich außerdem amphiphile Copolymerisate aus

- (i) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
- (ii) hydrophilen Monomeren mit einer anionischen Gruppe wie monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren oder deren Mischungen.

[0013] Geeignete hydrophobe monoethylenisch ungesättigte Monomere

- (a) sind beispielsweise Olefine mit 2 bis 150 C-Atomen, Styrol, α -Methylstyrol, Ethylstyrol, 4-Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Ester aus monoethylenisch ungesättigten C_3 - bis C_5 -Carbonsäuren und einwertigen Alkoholen, Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit C_1 - bis C_{24} -Alkylaminen, Vinylester von gesättigten Monocarbonsäuren mit 2 bis 24 C-Atomen, Diester der Maleinsäure oder Fumarsäure mit einwertigen C_1 - bis C_{24} -Alkoholen, Vinylether von Alkoholen mit 3 bis 24 C-Atomen oder Mischungen der genannten Verbindungen.

[0014] Die amphiphilen Copolymerisate enthalten als hydrophile Monomere (b) z.B. C_3 - bis C_{10} - monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder deren Anhydride, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Salze der genannten Monomeren oder deren Mischungen als hydrophile Monomere mit einer anionischen Gruppe einpolymerisiert. Besonders bevorzugt sind wäßrige Leimungsmittel-Dispersionen, die als anionisches Dispergiermittel amphiphile Copolymerisate aus

- (a) α -Olefinen mit 4 bis 12 C-Atomen, Styrol oder deren Mischungen als hydrophobe Monomere und
- (b) Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Halbester aus Maleinsäure und Alkoholen mit 1 bis 25 C-Atomen oder Alkoxylierungsprodukten solcher Alkohole, Halbamide der Maleinsäure, Salze der genannten Monomeren oder Mischungen dieser Verbindungen als hydrophile Monomere mit einer anionischen Gruppe

einpolymerisiert enthalten und eine Molmasse M_w von 1 500 bis 100 000 haben.

[0015] Bevorzugt werden als anionische Dispergiermittel Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid mit C_4 - bis C_{12} -Olefinen, besonders bevorzugt C_8 -Olefine wie Octen-1 und Diisobuten. Ganz besonders bevorzugt ist Diisobuten. Das molare Verhältnis zwischen Maleinsäureanhydrid und Olefin liegt z.B. im Bereich 0,9 : 1 bis 3 : 1, bevorzugt von 0,95 : 1 bis 1,5 : 1. Diese Copolymerisate werden bevorzugt in hydrolysierte Form als wäßrige Lösung oder Dispersionen eingesetzt, wobei die Anhydridgruppe geöffnet vorliegt und die Carboxylgruppen vorzugsweise zum Teil oder ganz neutralisiert sind. Zur Neutralisation werden folgende Basen eingesetzt: Alkalimetallbasen, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Erdalkalisalze wie Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumhydroxid, Ammoniak, primäre, sekundäre oder tertiäre Amine wie Triethylamin, Triethanolamin, Diethanolamin, Ethanolamin, Morpholin etc..

[0016] Sofern die amphiphilen Copolymerisate in Form der freien Säure nicht ausreichend wasserlöslich sind, werden sie in Form von wasserlöslichen Salzen eingesetzt, z.B. verwendet man die entsprechenden Alkalime-

tall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze. Die Molmasse M_w der amphiphilen Copolymerisate beträgt beispielsweise 800 bis 250 000, meistens 1 000 bis 100 000 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 3000 bis 20000, insbesondere von 1 500 bis 10 000. Die Säurezahlen der amphiphilen Copolymerisate betragen beispielsweise 50 bis 500, vorzugsweise 150 bis 300 mg KOH/g Polymer.

[0017] Die amphiphilen Copolymeren werden z.B. in Mengen von 0,05 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Reaktivleimungsmittel, als anionisches Dispergiermittel zur Herstellung der Leimungsmittel-Dispersionen eingesetzt. Vorzugsweise verwendet man die amphiphilen Copolymerisate in Mengen von 0,1 bis 2, insbesondere 0,6 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das zu dispergierende Leimungsmittel. Bei alleiniger Verwendung von amphiphilen Copolymerisaten als Dispergiermittel erhält man wäßrige Leimungsmittel-Dispersionen, die formaldehydfrei und lagerstabil sind.

[0018] Um wäßrige, anionische Leimungsmittel-Dispersionen herzustellen, kann man beispielsweise eine wäßrige Lösung mindestens eines Kondensationsprodukts oder mindestens eines amphiphilen Copolymerisats vorlegen und darin bei Temperaturen von beispielsweise 20 bis 100, vorzugsweise 40 bis 90°C das Leimungsmittel dispergieren. Das Leimungsmittel wird dabei vorzugsweise in Form einer Schmelze zugegeben und unter starkem Rühren bzw. Scheren dispergiert. Die entstehende Dispersion wird jeweils gekühlt. Auf diese Weise kann man beispielsweise wäßrige, anionisch eingestellte Leimungsmittel-Dispersionen herstellen, die 6 bis 65 Gew.-% eines Alkyldiketens oder 0,1 bis 65 Gew.-% eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids als Leimungsmittel dispergiert enthalten. Bevorzugt sind hochkonzentrierte Leimungsmittel-Dispersionen, die beispielsweise 25 bis 60 Gew.-% eines Alkyldiketens als Leimungsmittel in Gegenwart von 0,1 bis 5,0 Gew.-% eines Kondensationsprodukts aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd oder mindestens eines Kondensationsprodukts aus (b), (c) und/oder (d) dispergiert enthalten.

[0019] Weitere bevorzugt in Betracht kommende Leimungsmittel-Dispersionen enthalten 25 bis 60 Gew.-% eines Alkyldiketens als Leimungsmittel und 0,1 bis 5,0 Gew.-% eines amphiphilen Copolymerisats aus

- (i) 95 bis 50 Gew.-% Isobuten, Diisobuten, Styrol oder deren Mischungen und
- (ii) 5 bis 50 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure oder deren Mischungen

oder eines wasserlöslichen Salzes eines solchen Copolymerisats.

[0020] Solche hochkonzentrierten Leimungsmittel-Dispersionen haben eine relativ geringe Viskosität, z.B. in dem Bereich von 20 bis 100 mPas (gemessen mit einem Brookfield Viskosimeter und einer Temperatur von 20°C). Bei der Herstellung der wäßrigen Dispersionen beträgt der pH-Wert beispielsweise 2 bis 8 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 3 bis 4. Man erhält wäßrige, anionisch eingestellte Leimungsmittel-Dispersionen mit einer mittleren Teilchengröße der Leimungsmittel in dem Bereich von 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 µm.

[0021] Erfindungsgemäß wird zu der wäßrigen Aufschlämmung von Cellulosefasern zusätzlich zu den bereits genannten Stoffen mindestens ein kationisches Polymer als Fixiermittel und Promotor für Reaktivleimungsmittel zugesetzt. Beispiele für kationische Polymere sind Vinylamineinheiten enthaltende Polymere, Vinylguanidin-einheiten enthaltende Polymere, Polyethylenimine, mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine und/oder Polydiallyldimethylammoniumchloride. Die Menge an kationischen Polymeren beträgt beispielsweise 0,001 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf trockene Cellulosefasern.

[0022] Vinylamineinheiten enthaltende Polymere sind bekannt, vgl. US-A-4,421,602, US-A-5,334,287, EP-A-0 216 387, US-A-5,981,689, WO-A-00/63295 und US-A-6,121,409. Sie werden durch Hydrolyse von offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamideinheiten enthaltenden Polymeren hergestellt. Diese Polymeren sind z.B. erhältlich durch Polymerisieren von N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid und N-Vinylpropionamid. Die genannten Monomeren können entweder allein oder zusammen mit anderen Monomeren polymerisiert werden.

[0023] Als monoethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den N-Vinylcarbonsäureamiden copolymerisiert werden, kommen alle damit copolymerisierbaren Verbindungen in Betracht. Beispiele hierfür sind Vinylester von gesättigten Carbonsäuren von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat und Vinylether wie C₁- bis C₆-Alkylvinylether, z.B. Methyl- oder Ethylvinylether. Weitere geeignete Comonomere sind Ester, Amide und Nitrile von ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat, Acrylamid und Methacrylamid sowie Acrylnitril und Methacrylnitril.

[0024] Weitere geeignete Carbonsäureester leiten sich von Glykolen oder bzw. Polyalkylenglykolen ab, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 10000. Weitere geeignete Comonomere sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen wie beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat.

hylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate können in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder der Sulfonsäuren oder in quaternierter Form eingesetzt werden. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

[0025] Weitere geeignete Comonomere sind Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und Diamide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert. Butylacrylamid sowie basische (Meth)acrylamide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

[0026] Weiterhin sind als Comonomere geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin und N-Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird. In Frage kommen auch Diallyldialkylammoniumhalogenide wie z.B. Diallyldimethylammoniumchlorid.

[0027] Die Copolymerisate enthalten beispielsweise

- 95 bis 5 mol-%, vorzugsweise 90 bis 10 mol-% mindestens eines N-Vinylcarbonsäureamids und
- 5 bis 95 mol-%, vorzugsweise 10 bis 90 mol-% andere, damit copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere

in einpolymerisierter Form. Die Comonomeren sind vorzugsweise frei von Säuregruppen.

[0028] Um Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate herzustellen, geht man vorzugsweise von Homopolymerisaten des N-Vinylformamids oder von Copolymerisaten aus, die durch Copolymerisieren von

- N-Vinylformamid mit
- Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylharnstoff, N-Vinylpyrrolidon oder C₁- bis C₆-Alkylvinylethern

und anschließende Hydrolyse der Homo- oder der Copolymerisate unter Bildung von Vinylamineinheiten aus den einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten erhältlich sind, wobei der Hydrolysegrad z.B. 5 bis 100 mol-%, vorzugsweise 70 bis 100 mol-% beträgt. Die Hydrolyse der oben beschriebenen Polymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen. Bei Verwendung von Säuren als Hydrolysemittel liegen die Vinylamineinheiten der Polymerisate als Ammoniumsalz vor, während bei der Hydrolyse mit Basen die freie Aminogruppen entstehen.

[0029] In den meisten Fällen beträgt der Hydrolysegrad der Homo- und Copolymerisate 80 bis 95 mol-%. Der Hydrolysegrad der Homopolymerisate ist gleichbedeutend mit dem Gehalt der Polymerisate an Vinylamineinheiten. Bei Copolymerisaten, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, kann neben der Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten eintreten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn man die Hydrolyse der Copolymerisate in Gegenwart von Natronlauge durchführt. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert. Hierbei entstehen beispielsweise Amidgruppen oder Carboxylgruppen. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Homo- und Copolymeren können gegebenenfalls bis zu 20 mol-% an Amidineinheiten enthalten, die z.B. durch Reaktion von Ameisensäure mit zwei benachbarten Aminogruppen oder durch intramolekulare Reaktion einer Aminogruppe mit einer benachbarten Amidgruppe z.B. von einpolymerisiertem N-Vinylformamid entsteht. Die Molmassen M_w der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate betragen z.B. 500 bis 10 Millionen, vorzugsweise 1000 bis 5 Millionen (bestimmt durch Lichtstreuung). Dieser Molmassenbereich entspricht beispielsweise K-Werten von 5 bis 300, vorzugsweise 10 bis 250 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%). Besonders bevorzugt werden kationische Polymere eingesetzt, die K-Werte von 50 bis 135 haben.

[0030] Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren werden vorzugsweise in salzfreier Form eingesetzt. Salzfreie wässrige Lösungen von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten können beispielsweise aus den oben beschriebenen salzhaltigen Polymerlösungen mit Hilfe einer Ultrafiltration an geeigneten Membranen bei Trenngrenzen von beispielsweise 1000 bis 500 000 Dalton, vorzugsweise 10 000 bis 300 000 Dalton hergestellt werden. Auch die unten beschriebenen wässrigen Lösungen von Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltenden anderen Polymeren können mit Hilfe einer Ultrafiltration in salzfreier Form gewonnen werden.

[0031] Auch Derivate von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren können als kationische Polymere eingesetzt werden. So ist es beispielsweise möglich, aus den Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren durch Amidierung, Alkylierung, Sulfonamidbildung, Harnstoffbildung, Thioharnstoffbildung, Carbamatbildung, Acylierung, Carboximethylierung, Phosphonomethylierung oder Michaeladdition der Aminogruppen des Polymeren eine Vielzahl von geeigneten Derivaten herzustellen. Von besonderem Interesse sind hierbei unvernetzte Polyvinylguanidine, die durch Reaktion von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, vorzugsweise Polyvinylaminen, mit Cyanamid (R^1R^2N-CN , wobei $R^1, R^2 = H, C1\text{- bis } C4\text{-Alkyl}, C3\text{- bis } C6\text{-Cycloalkyl}, \text{Phenyl}, \text{Benzyl}, \text{alkylsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl}$ bedeuten) zugänglich sind, vgl. US-A-6,087,448, Spalte 3, Zeile 64 bis Spalte 5, Zeile 14.

[0032] Zu den Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren gehören auch hydrolysierte Pfropfpolymerisate von beispielsweise N-Vinylformamid auf Polyalkylenglykolen, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylformamiden, Polysacchariden wie Stärke, Oligosacchariden oder Monosacchariden. Die Pfropfpolymerisate sind dadurch erhältlich, daß man beispielsweise N-Vinylformamid in wäßrigem Medium in Gegenwart mindestens einer der genannten Pfropfgrundlagen gegebenenfalls zusammen mit copolymerisierbaren anderen Monomeren radikalisch polymerisiert und die aufgepfropften Vinylformamideinheiten anschließend in bekannten Weise zu Vinylamineinheiten hydrolysiert.

[0033] Weitere geeignete kationische Polymere sind Polyethylenimine, die beispielsweise durch Polymerisation von Ethylenimin in wässriger Lösung in Gegenwart von säureabspaltenden Verbindungen, Säuren oder Lewis-Säuren als Katalysator hergestellbar sind. Polyethylenimine haben beispielsweise Molmassen bis zu 2 Millionen, vorzugsweise von 200 bis 1.000 000. Besonders bevorzugt werden Polyethylenimine mit Molmassen von 500 bis 750 000 eingesetzt. Die Polyethylenimine können gegebenenfalls modifiziert werden, z.B. alkoxyliert, alkylt oder amidiert werden. Sie können außerdem einer Michaeladdition oder einer Steckersynthese unterworfen werden. Die dabei erhältlichen Derivate von Polyethylenimininen sind ebenfalls als kationische Polymere geeignet.

[0034] Außerdem kommen mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine in Betracht, die beispielsweise durch Kondensieren von Dicarbonsäuren mit Polyaminen und anschließendes Aufpfropfen von Ethylenimin erhältlich sind. Geeignete Polyamidoamine erhält man beispielsweise dadurch, daß man Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit Polyalkylenpolyaminen umsetzt, die 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten. Beispiele für Dicarbonsäuren sind Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebacinsäure oder Terephthalsäure. Bei der Herstellung der Polyamidoamine kann man auch Mischungen von Dicarbonsäuren einsetzen, ebenso Mischungen aus mehreren Polyalkylenpolyaminen. Geeignete Polyalkylenpolyamine sind beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethylendiamin und Bis-aminopropylethylendiamin. Die Dicarbonsäuren und Polyalkylenpolyamine werden zur Herstellung der Polyamidoamine auf höhere Temperaturen erhitzt, z.B. auf Temperaturen in dem Bereich von 120 bis 220, vorzugsweise 130 bis 180°C. Das bei der Kondensation entstehende Wasser wird aus dem System entfernt. Bei der Kondensation kann man gegebenenfalls auch Lactone oder Lactame von Carbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen einsetzen. Pro Mol einer Dicarbonsäure verwendet man beispielsweise 0,8 bis 1,4 Mol eines Polyalkylenpolyamins. Diese Polyamidoamine werden mit Ethylenimin gepfropft. Die Pfropfreaktion wird beispielsweise in Gegenwart von Säuren oder Lewis-Säuren wie Schwefelsäure oder Bortrifluoridetheraten bei Temperaturen von beispielsweise 80 bis 100°C durchgeführt. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise in der DE-B-24 34 816 beschrieben.

[0035] Auch die gegebenenfalls vernetzten Polyamidoamine, die gegebenenfalls noch zusätzlich vor der Vernetzung mit Ethylenimin gepfropft sind, kommen als kationische Polymere in Betracht. Die vernetzten, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine sind wasserlöslich und haben z.B. ein mittleres Molgewicht M_w von 3000 bis 2 Million Dalton. Übliche Vernetzer sind z.B. Epichlorhydrin oder Bischlorhydrinether von Alkylenglykolen und Polyalkylenglykolen.

[0036] Als kationische Polymere kommen auch Polyallylamine in Betracht. Polymerisate dieser Art werden erhalten durch Homopolymerisation von Allylamin, vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter Form oder durch Copolymerisieren von Allylamin mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die oben als Comonomere für N-Vinylcarbonsäureamide beschrieben sind.

[0037] Außerdem eignen sich wasserlösliche vernetzte Polyethylenimine, die durch Reaktion von Polyethylenimininen mit Vernetzern wie Epichlorhydrin oder Bischlorhydrinether von Polyalkylenglykolen mit 2 bis 100 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten erhältlich sind und noch über freie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen verfügen. Auch amidische Polyethylenimine sind geeignet, die beispielsweise durch Amidierung von Polyethylenimininen mit $C_1\text{- bis } C_{22}\text{-Monocarbonsäuren}$ erhältlich sind. Weitere geeignete kationische Polymere sind alkylierte Polyethylenimine und alkoxylierte Polyethylenimine. Bei der Alkoxylierung verwendet man z.B. pro NH-Einheit im Polyethylenimin 1 bis 5 Ethylenoxid- bzw. Propylenoxideinheiten.

[0038] Die obengenannten kationischen Polymerisate haben z.B. K-Werte von 8 bis 300, vorzugsweise 50 bis 135 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei 25 % und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%. Bei einem pH-Wert von 4,5 haben sie beispielsweise eine Ladungsdichte von min-

destens 1, vorzugsweise mindestens 4 mVal/g Polyelektrolyt.

[0039] Bevorzugt in Betracht kommende kationische Polymere sind Vinylamineinheiten enthaltende Polymere und Polyethylenimine. Beispiele hierfür sind:

Vinylamin-Homopolymere, 10 bis 100 % hydrolysierte Polyvinylformamide, partiell oder vollständig, vorzugsweise 85–95 %, hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylformamid und Vinylacetat, Vinylalkohol, Vinylpyrrolidon oder Acrylamid jeweils mit K-Werten von 50 bis 135, insbesondere 80 bis 95 sowie Polyethylenimine, vernetzte Polyethylenimine oder amidierte Polyethylenimine, die jeweils Molmassen von 500 bis 3.000.000 haben. Der Polymergehalt der wäßrigen Lösung beträgt beispielsweise 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 15 und meistens 5 bis 10 Gew.-%.

[0040] Die Herstellung von Papier, Pappe und Karton erfolgt üblicherweise durch Entwässern einer Aufschlämmung von Cellulosefasern. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Kraftzellstoff. Von besonderem Interesse ist weiterhin der Einsatz von TMP und CTMP. Der pH-Wert der Cellulosefaseraufschlämmung beträgt beispielsweise 4 bis 8, vorzugsweise 6 bis 8. Die Entwässerung des Papierstoffs kann diskontinuierlich oder kontinuierlich auf einer Papiermaschine vorgenommen werden. Die Reihenfolge der Zugabe von kationischem Polymer, Masseleimungsmittel und Retentionsmittel kann beliebig gewählt werden. Bevorzugt wird aber eine Verfahrensweise, bei der man zu der wäßrigen Cellulosefaseraufschlämmung zunächst das kationische Polymer, vorzugsweise Polyvinylamin, und anschließend mindestens ein Reaktiveleimungsmittel wie Alkylketendimer, Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäureanhydrid oder eine Mischung dieser Masseleimungsmittel zusetzt. Danach dosiert man dann mindestens ein Retentionsmittel. Gemäß einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst mindestens ein Masseleimungsmittel, dann das Retentionsmittel und zuletzt das kationische Polymerisat dosiert.

[0041] Nach dem Entwässern des Papierstoffs und Trocknen des Papierprodukts erhält man in der Masse geleimte Papierprodukte wie Papier, Pappe oder Karton mit einem Flächengewicht von 20 bis 400 g/m², vorzugsweise 40 bis 220 g/m².

[0042] Bei Einsatz von Alkyldiketendispersionen als Leimungsmittel für Papier entwickelt sich die volle Leimungswirkung bekanntlich erst nach längerer Lagerung der geleimten Papiere. Überraschenderweise wirken die erfindungsgemäß zu verwendenden Vinylamineinheiten enthaltenden Polymere als Promotoren bei der Leimung von Papier mit wäßrigen, anionischen Alkyldiketendispersionen. Beim Einsatz von Kombinationen aus wäßrigen, anionischen Alkyldiketendispersionen und Polyvinylaminen als Masseleimungsmittel für Papier erhält man eine schnelle Ausbildung der Leimung, so daß die mit dieser Kombination geleimten Papiere unmittelbar nach ihrer Herstellung weiterverarbeitet werden können, z.B. kann man sie ohne längere Lagerung mit Papierstreichmassen streichen oder bedrucken.

[0043] Das Entwässern des Papierstoffs erfolgt zusätzlich in Gegenwart eines Retentionsmittels. Neben anionischen Retentionsmitteln oder nichtionischen Retentionsmitteln wie Polyacrylamiden werden bevorzugt kationische Polymere als Retentions- und als Entwässerungshilfsmittel eingesetzt. Dadurch wird eine signifikante Verbesserung der Runnability der Papiermaschinen erreicht. Als kationische Retentionsmittel kann man sämtliche dafür im Handel erhältlichen Produkte verwenden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um kationische Polyacrylamide, Polydiallyldimethylammoniumchloride, hochmolekulare Polyvinylamine, Polyethylenimine, Polyamine mit einer Molmasse von mehr als 50 000, modifizierte Polyamine, die mit Ethylenimin gepfropft und gegebenenfalls vernetzt sind, Polyetheramide, Polyvinylimidazole, Polyvinylpyrrolidine, Polyvinylimidazoline, Polyvinyltetrahydropyryne, Poly(dialkylaminoalkylvinylether), Poly(dialkylaminoalkyl(meth)acrylate) in protonierter oder in quaternierter Form sowie um Polyamidoamine aus einer Dicarbonsäure wie Adipinsäure und Polyalkylenpolyaminen wie Diethylentriaminamin, die mit Ethylenimin gepfropft und mit Polyethylenglykoldichlorhydrinethern gemäß der Lehre der DE-B-24 34 816 vernetzt sind oder um Polyamidoamine, die mit Epichlorhydrin zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten umgesetzt sind sowie um Copolymerisate von Acrylamid oder Methacrylamid und Dialkylaminoethylacrylaten oder -methacrylaten, beispielsweise Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylat in Form des Salzes mit Salzsäure oder in mit Methylchlorid quaternierter Form. Weitere geeignete Retentionsmittel sind sogenannte Micropartikelsysteme aus kationischen Polymeren wie kationischer Stärke und feinteiliger Kieselsäure oder aus kationischen Polymeren wie kationischem Polyacrylamid und Bentonit.

[0044] Die kationischen Polymerisate, die als Retentionsmittel eingesetzt werden, haben beispielsweise K-Werte nach Fikentscher von mindestens 140 (bestimmt in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%, einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7). Sie werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockene Cellulosefasern, eingesetzt.

[0045] Falls sich aus dem Zusammenhang nichts anderes ergibt, bedeuten die Prozentangaben in den Beispielen Gewichtsprozent. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, 58–64 und 71–74 (1932) in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7 bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% bestimmt. Die Molmassen Mw der Polymeren wurden durch Lichtstreuung gemessen.

Beispiele

Tintenschwimmdauer

[0046] Die Tintenschwimmdauer (gemessen in Minuten) ist diejenige Zeit, die eine Prüftinte nach DIN 53126 bis zum 50 %igen Durchschlag durch ein Testblatt benötigt.

Cobb-Wert

[0047] Bestimmung erfolgte nach DIN 53 132 durch Lagerung der Papierblätter für einen Zeitraum von 60 Sekunden in Wasser. Die Wasseraufnahme wird in g/m² angegeben.

Polyvinylamin A

[0048] Kationisches Polymer, das durch Hydrolyse von Poly-N-Vinylformamid mit einem K-Wert von 90 mit einem Hydrolysegrad von 95 Mol-% erhalten wurde (Polymerisat, das 95 Mol-% Vinylamineinheiten und 5 Mol-% Vinylformamid-Einheiten enthält).

Aasionisches Masseleimungsmittel A

[0049] Wäßrige Dispersion eines Gemisches aus Palmyldiketen und Stearyldiketen, hergestellt nach Beispiel 1 der WO-A-00/23651 mit dem Natriumsalz des Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd im Molverhältnis 1 : 0,8 und einer Molmasse Mw von 7000 als anionischem Dispergiemittel.

Beispiel 1

[0050] Zu einem Papierstoff mit einer Stoffdichte von 8 g/l aus einer vollständig gebleichten Mischung von 70 % Kiefern- und 30 % Birkensulfatzellstoff mit einem Mahlgrad von 35° (Schopper-Riegler) gab man, jeweils bezogen auf trockenes Cellulosefasergemisch, 0,08 % des anionischen Masseleimungsmittels A, 0,04 % eines handelsüblichen kationischen Polyacrylamids (Polyurin® KE 2020) und 0,1 % Polyvinylamin A. Der pH-Wert der Mischung wurde auf 7,0 eingestellt. Die Mischung wurde anschließend auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner zu einem Blatt mit einem Flächengewicht von 100 g/m² verarbeitet. Das Blatt wurde dann auf einem mit Dampf beheizten Trockenzylinder bei einer Temperatur von 90 °C auf einen Wassergehalt von 6 % getrocknet. Nach dem Trocknen wurde der Cobb-Wert und die Tintenschwimmzeit des Blatts bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Beispiel 2

[0051] Beispiel 1 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man die Menge an Polyvinylamin A auf 0,2 % erhöhte. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Beispiel 3

[0052] SBeispiel 1 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man die Menge an Polyvinylamin A auf 0,6 % erhöhte. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

[0053] Vergleichsbeispiel 1 Zu einem Papierstoff mit einer Stoffdichte von 8 g/l aus einer vollständig gebleichten Mischung von 70 % Kiefern- und 30 % Birkensulfatzellstoff mit einem Mahlgrad von 35° (Schopper-Riegler) gab man, jeweils bezogen auf trockenes Cellulosefasergemisch, 0,08 % einer mit kationischer Stärke stabilisierten handelsüblichen wäßrigen Dispersion eines Alkyldiketendimeren (Basoplast® 2030 LC) und 0,04 % eines kationischen Polyacrylamids (Polyurin® KE 2020). Der pH-Wert der Mischung wurde auf 7,0 eingestellt. Die Mischung wurde anschließend auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner zu einem Blatt mit einem Flächengewicht von 100 g/m² verarbeitet. Das Blatt wurde dann auf einem mit Dampf beheizten Trockenzylinder bei einer Temperatur von 90 °C auf einen Wassergehalt von 6 % getrocknet. Nach dem Trocknen wurde der Cobb-Wert und die Tintenschwimmzeit des Blatts bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Vergleichsbeispiel 2

[0054] Vergleichsbeispiel 1 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man nach der Dosierung von Polymin® KE 2020 handelsübliche kationische Stärke (Solvitose®BKN) in einer Menge von 0,6 % zusetzte. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Vergleichsbeispiel 3

[0055] Vergleichsbeispiel 1 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man nach der Dosierung von Polymin®KE 2020 Polyvinylamin A in einer Menge von 0,2 % zum Papierstoff dosierte. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle

Beispiel	Cobb-Wert (60 Sekunden) [g/m ²]	Tintenschwimmzeit [sec]
1	30	24
2	27	26
3	25	60
Vergleichsbeispiel		
1	26	25
2	25	35
3	27	26

Patentansprüche

1. Verfahren zur Masseleimung von Papier, Pappe und Karton durch Zugabe von anionisch eingestellten wäßrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln und mindestens eines Retentionsmittels zu einer wäßrigen Aufschlammung von Cellulosefasern und Entwässern des Papierstoffs, **dadurch gekennzeichnet**, daß man zu der wäßrigen Aufschlammung von Cellulosefasern zusätzlich mindestens ein kationisches Polymer zusetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationische Polymere Vinylamineinheiten enthaltende Polymere, Vinylguanidineinheiten enthaltende Polymere, Polyethylenimine, mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine und/ oder Polydiallyldimethylammoniumchloride einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationische Polymere Vinylamineinheiten enthaltende Polymere und oder Polyethylenimine einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationische Polymere zu 10 bis 100 Mol-% hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylformamid einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationische Polymere Polyvinylamine einsetzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Leimungsmittel C₁₂- bis C₂₀-Alkylketendimere, C₅- bis C₂₂-Alkyl- oder C₅- bis C₂₂-Alkenylbernsteinsäureanhydride und/oder C₁₂- bis C₃₆-Alkylisocyanate einsetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man C₁₄- bis C₁₈-Alkylketendimere zusammen mit Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren einsetzt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst mindestens ein kationisches Polymer und danach die anionisch eingestellte wäßrige Dispersion eines Reaktivleimungsmittels zur wäßrigen Aufschlammung von Cellulosefasern dosiert.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst eine anionisch eingestellte wäßrige Dispersion eines Reaktivleimungsmittels zur wäßrigen Aufschlammung von Cellulosefasern und danach ein kationisches Polymer dosiert.

10. Verwendung von kationischen Polymeren aus der Gruppe der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, Vinylguanidineinheiten enthaltenden Polymeren, Polyethylenimine, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine und/oder Polydiallyldimethylammoniumchloride als Fixiermittel und Promoter für anionisch einge-

DE 102 37 912 A1 2004.02.26

stellte wäßrige Dispersionen eines Reaktivleimungsmittels bei der Masseleimung von Papier, Pappe und Karton.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen